

N° D'ORDRE

490

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. R. DE FORCRAND.

Préparateur au Collège de France.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES HYDRATES SULFHYDRÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 juillet 1882, devant la Commission d'Examen.

MM. JAMIN, *Président.*

TROOST,

DEBRAY,

} *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1882

N° D'ORDRE

490

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. R. DE FORCRAND.

Préparateur au Collège de France.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES HYDRATES SULFHYDRÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 / juillet 1882, devant la Commission d'Examen.

MM. JAMIN, *Président.*

TROOST, }
DEBRAY, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1882

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
DOYEN	MILNE EDWARDS, Professeur.	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
PROFESSEURS HONORAIRES {	DUMAS.	
	PASTEUR.	
	P. DESAINS.....	Physique.
	LIOUVILLE.....	Mécanique rationnelle.
	PUISEUX.....	Astronomie.
	HÉBERT.....	Géologie.
	DUCHARTRE.....	Botanique.
	JAMIN.....	Physique.
	SERRET.....	Calcul différentiel et intégral.
	DE LACAZE-DUTHIERS....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
PROFESSEURS	BERT.....	Physiologie.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	BRIOT.....	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	BOUQUET.....	Mécanique physique et expérimentale.
	TROOST.....	Chimie.
	WURTZ.....	Chimie organique.
	FRIEDEL.....	Minéralogie.
	O. BONNET.....	Astronomie.
	DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
	DEBRAY.....	Chimie.
AGRÉGÉS	{ BERTRAND.....	{ Sciences mathématiques.
	{ J. VIEILLE.....	{
	{ PELIGOT.....	{ Sciences physiques.
SECRÉTAIRE	PHILIPPON.	

A MES MAÎTRES

MONSIEUR LOIR,

DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON.

MONSIEUR BERTHELOT,

SÉNATEUR,

MEMBRE DE L'INSTITUT,

Hommage de respect et de reconnaissance

R. DE FORCRAND.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549920_0046

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

HYDRATES SULFHYDRÉS.

INTRODUCTION.

J'étudierai dans ce travail les combinaisons cristallisées et instables qui se forment à basse température lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans certains liquides organiques, en présence de l'eau.

Un grand nombre de substances donnent naissance dans ces conditions à des combinaisons cristallines. J'ai dû me borner à l'étude des composés formés par les éthers simples de la série grasse, et leurs dérivés chlorés, bromés et iodés.

Ces corps présentent des propriétés analogues; leur composition peut être rapportée à une formule unique; leur système cristallin est le même; enfin ils se dissocient sous l'influence d'une température peu élevée en reproduisant de l'hydrogène sulfuré qui se dégage, tandis que l'éther et l'eau se séparent par ordre de densité.

Je les désignerai, pour abréger, sous le nom d'*hydrates sulfhydrés*.

L'importance de ce genre de composés a été indiquée dès 1856 par M. Berthelot:

« ... Ces substances me paraissent dériver des affinités spéciales en vertu desquelles un grand nombre de corps forment des composés peu stables, analogues aux hydrates ; ces composés sont plus communs qu'on ne le croit communément. Je citerai comme exemples les combinaisons cristallisées que forment avec l'eau le chlore, le brome, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, etc., les composés observés par M. Loir entre le chloroforme et les hydrogènes sulfuré et sélénié, etc.

» Ces combinaisons, qu'une étude attentive multipliera beaucoup, se distinguent par leur formation facile, par leur peu de stabilité, et par l'union de leurs composants sans élimination d'eau ou d'une substance équivalente ; ceci leur permet de se dédoubler sous les influences les plus légères ⁽¹⁾, etc. »

Le seul travail publié sur les hydrates sulfhydrés est dû à M. Loir ⁽²⁾, qui, en 1852, signala l'existence d'un composé cristallisé formé par l'union du chloroforme, de l'eau et de l'hydrogène sulfuré. En remplaçant le chloroforme par le chlorure de méthyle, le chlorure, le bromure ou l'iodure d'éthyle, ou le chlorure d'éthyle monochloré, ou encore en substituant l'hydrogène sélénié à l'hydrogène sulfuré, on obtenait des cristaux semblables.

Toutefois, la composition de ces corps restait à déterminer, ainsi que leurs propriétés principales.

Je me suis attaché à ces combinaisons triples de préférence aux hydrates simples, parce qu'il est difficile d'obtenir ceux-ci dans des conditions où leur analyse soit possible.

Néanmoins, je décrirai dans un Chapitre préliminaire les expériences que j'ai faites sur l'hydrate d'hydrogène

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLVI, p. 490.

⁽²⁾ *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXIV, p. 547.

sulfuré; il semble en effet qu'il y ait une relation étroite entre ce composé et les hydrates sulfhydrés.

J'exposerai ensuite les résultats de mes recherches dans l'ordre suivant :

Chapitre I. — Formation, cristallisation, analyse des hydrates sulfhydrés des éthers simples de la série grasse et de leurs dérivés chlorés, bromés et iodés.

Chapitre II. — Étude de la dissociation de ces composés.

Chapitre III. — Chaleur de formation des hydrates sulfhydrés.

Chapitre IV. — Étude sommaire des hydrates sélénhydrés.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Lyon; je dois remercier ici M. Loir de m'avoir prodigué ses conseils dévoués, et lui exprimer ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il m'a constamment témoigné.

J'ai dû terminer quelques-unes de ces expériences au laboratoire de Chimie organique du Collège de France, sous la direction de M. Berthelot; que mon illustre maître veuille bien accepter l'hommage de mon respect et de ma reconnaissance.

CHAPITRE PRÉLIMINAIRE.

HYDRATE D'HYDROGÈNE SULFURÉ.

A la pression et à la température ordinaires, il ne se forme pas d'hydrate cristallisé d'hydrogène sulfuré, mais en opérant sous une forte pression, ou à une température basse, on peut obtenir des cristaux auxquels on a attribué la constitution d'un hydrate d'hydrogène sulfuré.

Woehler a signalé, en 1840 ⁽¹⁾, un composé semblable, qui se produit dans les conditions suivantes :

(¹) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. XXXIII, p. 125.

En enfermant dans des tubes très résistants du bisulfure d'hydrogène et un peu d'eau, on voit se former à la température ordinaire des cristaux brillants sur les parois du tube. Ils deviennent plus abondants à mesure que le bisulfure d'hydrogène se décompose, en produisant de l'hydrogène sulfuré liquide. Si l'on ouvre le tube, l'hydrate se décompose.

Les mêmes cristaux prendraient naissance à la pression ordinaire, lorsqu'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau additionnée d'alcool à -18° .

Dans un Mémoire plus récent ⁽¹⁾, Woehler indique que la pression nécessaire pour former cette combinaison est égale à la tension de l'hydrogène sulfuré liquide, soit 17^{atm} à la température ordinaire. En plongeant le tube qui contenait les cristaux dans de l'eau à $+30^{\circ}$, ceux-ci se décomposaient, et se reformaient de nouveau par refroidissement.

J'ai cherché à répéter ces expériences, en me servant de l'appareil de M. Cailletet, qui permet de mesurer à chaque instant la pression sous laquelle l'hydrate commence à se former et à se détruire, et les températures correspondantes. L'hydrogène sulfuré gazeux était introduit avec un peu d'eau dans le tube à compression.

J'ai obtenu de cette manière :

Températures.	Pression en atmosphères.
+ 0,5	1,1
+ 2	1,4
+ 5	1,7
+ 9	2,5
+ 11,8	3,5
+ 14,5	4,25
+ 17,5	5,8

⁽¹⁾ *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. LXXXV, p. 376.

Températures.	Pression en atmosphères.
+ 19,8 ⁰	7,1
+ 23	9,2
+ 25	11
+ 28,5	16

A + 29° les cristaux se décomposent, même sous une pression de 23^{atm}; à + 30° ils se détruisent à 50^{atm}. Les nombres précédents expriment à peu près la valeur de la tension de dissociation de l'hydrate; j'ai remarqué qu'ils conservaient la même valeur lorsqu'on augmentait ou qu'on diminuait la quantité d'hydrogène sulfuré contenu dans le tube.

Il résulte de ces expériences que vers + 29° ou + 30° la combinaison se détruit, même sous des pressions considérables; en même temps le gaz disparaît entièrement, et il se forme de l'hydrogène sulfuré liquide et de l'eau; ces deux liquides ne se mélangent pas; on peut alors les comprimer indéfiniment sans qu'ils se combinent.

Ainsi cet hydrate n'a pas de point de fusion défini, mais à cette température la pression qu'il faudrait exercer pour produire la combinaison est assez grande pour liquéfier l'hydrogène sulfuré. C'est un phénomène un peu analogue à celui du *point critique* de certains gaz liquéfiables, une sorte de *point critique de décomposition*.

On remarque également que la tension de dissociation de ce corps est très faible à la température ordinaire, et bien inférieure à la tension de l'hydrogène sulfuré liquide; à 0° elle surpasse à peine la pression atmosphérique.

Cette propriété permet d'en préparer de grandes quantités, et de le conserver sans danger dans des tubes de verre scellés à la lampe.

Dans le but de déterminer la composition de cet hydrate, j'ai dû reprendre l'expérience de Woehler :

Au fond d'un tube de verre épais, deux fois recourbé et fermé à une extrémité, on introduit du bisulfure d'hydrogène, puis de l'eau dans la partie coudée, de façon que les deux liquides soient séparés; le tube est ensuite fermé à la lampe. A mesure que le bisulfure se décompose, il se forme des cristaux d'hydrate; on peut ainsi en préparer plusieurs grammes dans chaque expérience. Ils sont toujours trop petits pour qu'on puisse en déterminer la forme; néanmoins j'ai remarqué qu'ils étaient sans action sur la lumière polarisée.

Lorsque le bisulfure d'hydrogène est entièrement décomposé, on incline le tube pour faire écouler l'eau en excès, on refroidit les cristaux dans un mélange réfrigérant, et l'on brise l'autre extrémité du tube. L'hydrogène sulfuré est alors dosé au moyen d'une dissolution titrée d'iode, et l'eau provenant de la destruction des cristaux est pesée à part. On peut ainsi avoir une idée de la composition de ce corps, que je n'ai pu analyser par d'autres moyens. J'ai trouvé dans six expériences :

Matière.	HS pour 100.
0,851..... ^{gr}	10,8, soit HS + 15,5 HO
5,758.....	11,0, soit HS + 15,3 HO
2,544.....	11,9, soit HS + 13,9 HO
3,400.....	11,7, soit HS + 14,2 HO
2,105.....	10,6, soit HS + 15,9 HO
3,406.....	12,9, soit HS + 12,8 HO

Dans quatre autres expériences, j'ai enfermé beaucoup de bisulfure d'hydrogène et peu d'eau, de manière qu'il ne restât pas un excès d'eau liquide. A l'ouverture des tubes, j'ai constaté une très forte pression d'hydrogène sulfuré; néanmoins, les nombres obtenus sont voisins des précédents, et aussi variables.

Matière.	HS pour 100.
1,672..... ^{gr}	12,1, soit HS + 13,6 HO
0,948.....	10,1, soit HS + 16,6 HO
1,290.....	13,2, soit HS + 12,4 HO
2,095.....	11,0, soit HS + 15,3 HO

Les cristaux analysés retiennent certainement un excès d'eau; ces nombres prouvent néanmoins qu'ils contiennent beaucoup d'hydrogène sulfuré, et qu'ils sont très voisins de la formule $HS + 12HO$.

Je reviendrai plus loin sur le rapprochement qu'on peut établir entre la composition de cet hydrate et celle des hydrates sulfhydrés, dont je parlerai dans les Chapitres suivants.

J'ai essayé également d'étudier la combinaison qui se forme lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans de l'eau additionnée d'alcool à -18° . Ce composé cristallisé n'est pas identique au précédent; il se détruit à -13° , et contient de l'alcool. C'est sans doute un hydrate d'hydrogène sulfuré dans lequel une partie de l'eau est remplacée par l'alcool; il conviendrait alors de le rapprocher des hydrates sulfhydrés.

CHAPITRE PREMIER.

FORMATION, CRISTALLISATION, ANALYSE DES HYDRATES SULFHYDRÉS, DES ÉTHERS SIMPLES DE LA SÉRIE GRASSE, ET DE LEURS DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS ET IODÉS.

J'étudierai successivement dans ce Chapitre les hydrates sulfhydrés que j'ai obtenus, en passant en revue les différentes séries, méthylique, éthylique, propylique, etc... Je commencerai, dans chacune d'elles, par les composés chlorés, et parmi eux par ceux qui contiennent le moins de chlore. Néanmoins, dans la série méthylique, j'ai cru devoir parler en premier lieu de l'hydrate sulfhydré de chloro-

forme, parce que j'ai pu en étudier avec soin les propriétés, ayant à ma disposition des quantités illimitées de matière première dans un état de pureté suffisant.

I. — SÉRIE MÉTHYLIQUE.

1^o DÉRIVÉS CHLORÉS.

Hydrate sulphydré de chloroforme.

Lorsqu'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans du chloroforme placé sous l'eau et refroidi à 0°, il se produit rapidement des croûtes blanches, cristallines, qui rappellent par leur formation la préparation de l'hydrate du chlore.

Ces cristaux retiennent mécaniquement beaucoup d'eau et de chloroforme, dont on peut les débarrasser en partie, si la température extérieure est basse, en les comprimant dans du papier à filtrer refroidi. On obtient alors une masse blanche, très dure, que le couteau entame à peine, et qui peut se conserver, même à l'air libre, pendant plusieurs heures, si la température ne dépasse pas +4° à +5°. Son odeur est alliacée et très désagréable; sa saveur est brûlante. Lorsqu'on dissout l'hydrogène sulfuré séparément soit dans l'eau, soit dans le chloroforme ⁽¹⁾ bien desséché, on n'observe aucun phénomène analogue; mais, si l'on mélange les deux dissolutions refroidies, les cristaux se forment immédiatement; en même temps la température s'élève de plusieurs degrés.

Cette combinaison peut se conserver facilement en vase clos, même à une température de 20° à 25°; une partie des cristaux se décompose, et les gaz dégagés, faisant pression à l'intérieur, maintiennent le reste du composé à l'état solide. Ces gaz sont composés d'hydrogène sulfuré et d'un peu de

(1) A + 12°, 1^{cc} de chloroforme dissout environ 15^{cc}, 5 d'hydrogène sulfuré.

vapeur de chloroforme, l'eau et une portion notable du chloroforme prennent l'état liquide au moment de la dissociation et se séparent par ordre de densité.

Je me suis assuré que l'eau ainsi isolée ne contient point de chlore et que le chloroforme est parfaitement pur, ce qui prouve qu'il ne s'est produit aucune action secondaire.

Cette dissociation, et la combinaison inverse qui a lieu sous l'influence d'un faible refroidissement, permettent d'obtenir des cristaux assez nets; on en observe de pareils dans les tubes scellés qui renferment ce corps. Ils ont souvent l'apparence d'octaèdres tronqués ou de lames hexagonales; dans la plupart des cas, ces octaèdres se fixent contre les parois des vases où ils se subliment, de manière que la face collée contre le verre devient beaucoup plus large que les faces latérales; ils prennent alors l'apparence d'un triangle équilatéral plus ou moins modifié.

Fig. 1.



J'ai pu remarquer dans quelques cas des octaèdres presque parfaits. D'ailleurs l'examen au microscope polarisant ne peut laisser aucun doute sur la forme cubique de ces cristaux, qui n'agissent pas sur la lumière polarisée.

Ce composé ne se dissout pas dans l'eau, ni dans le chloroforme, lorsque ces liquides sont bien refroidis. Sa densité a pu être déterminée approximativement; elle est comprise entre 1,04 et 1,06, environ 1,05.

Ses propriétés chimiques sont faciles à prévoir, puisqu'il résulte de l'union de trois corps qui se séparent très facilement.

Ainsi, la potasse, l'ammoniaque se combinent à l'hydrogène sulfuré, tandis que le chloroforme est mis en liberté.

Les acides agissent d'une façon analogue, sauf que l'hydrogène sulfuré se dégage dans la plupart des cas.

Avec les dissolutions métalliques, il y a formation de sulfures. Ces phénomènes se produisent même, bien que plus lentement, lorsque les réactifs sont fortement refroidis.

Au point de vue chimique, ce corps se comporte donc comme un mélange de ses trois éléments.

Analyse. — Il résulte de ce qui précède que l'eau, l'hydrogène sulfuré et le chloroforme sont combinés de toutes pièces dans l'hydrate sulhydrique, et sans réaction secondaire. Dès lors, il suffira de doser le chlore et l'hydrogène sulfuré, ou bien le chlore et le soufre, pour avoir une analyse complète de ce composé.

J'ai rencontré cependant, au début de ces expériences, des difficultés sérieuses, parce qu'il est difficile d'obtenir une matière parfaitement sèche, ne retenant ni eau, ni chloroforme. La masse blanche que l'on obtient en comprimant les cristaux dans des papiers est toujours mélangée de chloroforme, peut-être même d'un peu de glace. Aussi ai-je dû employer une autre méthode pour préparer ce corps en vue de l'analyse.

L'hydrogène sulfuré, lavé et desséché, est conduit d'abord dans un flacon contenant un peu de chloroforme; le tube abducteur amène le gaz au-dessus de la surface du liquide. De là, l'hydrogène sulfuré se rend dans une série de flacons refroidis à 0° et contenant un peu d'eau, ou des fragments de glace. Au bout de quelques minutes, il se forme sur les parois intérieures des flacons des cristaux d'abord transparents et humides, qui deviennent peu à peu secs et opaques. Ce sont ces croûtes que je recueille lorsqu'elles sont devenues très dures, et difficiles à détacher avec une spatule.

Je décrirai séparément le dosage de l'eau, du chloroforme et de l'hydrogène sulfuré.

Dosage de l'eau. — Dans un tube gradué et taré, fermé par un robinet, j'introduis quelques grammes de substance sèche, et je pèse pour connaître le poids de matière; puis, j'ouvre le robinet pour laisser échapper les gaz; après la décomposition, il reste au fond du tube de l'eau et du chloroforme; ce dernier corps étant toujours entraîné en partie avec l'hydrogène sulfuré, on ne peut le doser par ce moyen, mais on peut apprécier assez exactement le volume de l'eau séparée.

J'ai obtenu dans quatre expériences :

Matière.	HO pour 100.
3,048.....	69,00
6,915.....	70,80
6,355.....	69,20
5,728.....	68,90
Moyenne.....	69,47

Dosage du chloroforme. — On transforme le chlore du chloroforme en chlorure de calcium par la chaux au rouge, au moyen du procédé ordinaire; mais, pour ne pas perdre de matière, on pèse la substance dans un petit flacon bouché, dont une extrémité est étirée en pointe; on introduit le flacon au fond du tube; lorsque la chaux est portée au rouge, il suffit d'une légère secousse pour briser la pointe du petit flacon.

J'ai obtenu :

Matière.	AgCl.	C ² HCl ³ pour 100.
0,653....	0,475	20,19
0,435....	0,321	20,48
0,174....	0,125	19,94
0,331....	0,236	19,78
Moyenne.....		20,09

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — La matière est in-

introduite dans un flacon taré contenant de l'eau ; après la pesée, on dose, au moyen d'une liqueur titrée d'iode, l'hydrogène sulfuré provenant de la décomposition du composé. Chaque centimètre cube de la liqueur d'iode correspondait à 0^{gr},001 d'hydrogène sulfuré.

J'ai obtenu :

Matière.	HS pour 100.
0,185 ^{gr}	10,63
0,132.....	11,55
0,320.....	11,4
0,172.....	11,5
0,218.....	11,5
0,165.....	10,8
0,160.....	10,8
0,090.....	11,6
0,155.....	10,8
0,165.....	11,3
0,235.....	10,6
0,220.....	11,4
Moyenne.....	11,16

Si l'on cherche à traduire en formule les résultats précédents, on trouve qu'ils correspondent très sensiblement à la composition suivante :



qui exigerait

	Pour 100.
HO.....	68,82
C ² HCl ³	19,86
HS.....	11,32

Dans le but de contrôler les résultats fournis par les dosages d'hydrogène sulfuré, j'ai essayé de doser le soufre à l'état de sulfure d'arsenic. J'ai obtenu dans deux expériences :

Matière.	AsS ³ .	HS pour 100.
0 ^{gr} , 312....	0 ^{gr} , 084	11, 16
0 ^{gr} , 372....	0 ^{gr} , 100	11, 15

Ces résultats concordant avec les premiers, il suffira, pour les composés suivants, d'employer le mode de dosage au moyen de la liqueur d'iode, ce procédé étant beaucoup plus rapide.

On remarque que les dosages d'eau fournissent le plus souvent des nombres un peu élevés, tandis que les dosages d'hydrogène sulfuré donnent des résultats un peu faibles. Cette cause d'erreur tient à ce que la substance est toujours en partie décomposée; on ne peut donc pas la supprimer entièrement, mais il est possible de la diminuer en opérant la combinaison à une température très voisine de 0°.

Les autres dérivés chlorés du formène donnent aussi des hydrates sulfhydrés.

Hydrate sulfhydré de chlorure de méthyle.

Le chlorure de méthyle gazeux, mélangé d'hydrogène sulfuré, fournit avec l'eau une combinaison analogue à la précédente. Elle présente une forme cristalline semblable, mais sa stabilité est beaucoup moins grande, et elle ne peut être obtenue sèche comme l'hydrate sulfhydré de chloroforme. Les cristaux que j'ai pu recueillir ont donné à l'analyse 4 et 4,81 pour 100 d'hydrogène sulfuré, mais ils étaient en grande partie décomposés.

Hydrate sulfhydré de chlorure de méthylène.

Le chlorure de méthylène que j'ai employé bouillait de +39°,5 à +41°; je l'avais préparé en hydrogénant le chloroforme.

J'ai préparé très facilement un hydrate sulfhydré qui cristallise comme les précédents, et qui peut être obtenu parfaitement sec.

Les dosages de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et du chlorure de méthylène ont été faits de la même manière que les analyses de l'hydrate sulfhydré de chloroforme ⁽¹⁾; aussi je n'indiquerai que les résultats.

Dosage de l'eau :

Matière.	HO pour 100.
6 ^{gr} ,468.....	73,84
5 ^{gr} ,045.....	74,33

Dosage de l'hydrogène sulfuré :

Matière.	HS pour 100.
0,168..... ^{gr}	11,45
0,220.....	12,05
0,150.....	12,20
0,125.....	12,00

On remarque que ces nombres sont très voisins de ceux qu'exigerait la formule



	Pour 100.
HO.....	73,02
HS.....	11,99
$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$	14,99

(¹) Toutefois, pour le dosage de l'hydrogène sulfuré, j'ai préféré remplir à l'avance le flacon taré avec la liqueur d'iode en excès, et, après la décomposition, évaluer cet excès au moyen d'une dissolution titrée d'hypo-sulfite de soude. Cette précaution, que j'ai prise pour tous les dosages suivants, a pour but d'éviter la perte d'hydrogène sulfuré qui peut se produire en débouchant le flacon.

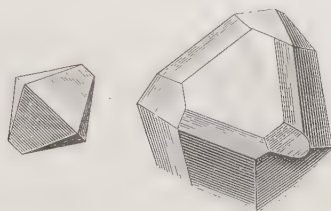
Hydrate sulfhydré de tétrachlorure de carbone.

Le chlorure de carbone bouillait de 77° à 78° sous la pression de $0^{\text{m}},754$.

L'hydrate sulfhydré s'obtient très facilement et devient rapidement sec; on peut même se dispenser de refroidir les flacons lorsque la température extérieure ne dépasse pas $+12^{\circ}$ à $+13^{\circ}$; c'est le plus stable de tous les composés que j'ai étudiés.

J'ai pu en observer la cristallisation en enfermant 30^{gr} à 40^{gr} de matière dans un flacon soumis aux variations de la température de l'air extérieur. Les cristaux se subliment alors sur les parois, et présentent quelquefois des formes octaédriques bien définies; j'en ai dessiné et même photographié deux que je reproduis ici :

Fig. 2.



Dosage de l'eau. — Le chlorure de carbone, étant beaucoup moins volatil que les corps précédents, se sépare presque complètement à l'état liquide pendant la décomposition; aussi peut-on en mesurer le volume dans le tube gradué. J'ai recueilli également l'hydrogène sulfuré qui se dégage et calculé son poids, en le supposant saturé d'eau et de vapeur de chlorure de carbone :

Matière.....	$6^{\text{gr}},702$
HO pour 100.....	$67,1$
HS " 	$10,1$
C ² Cl ⁴ " 	$22,4$

Matière.....	9 ^{gr} , 012
HO pour 100.....	65,2
HS » 	10,95
C ² Cl ⁴ » 	23,5
Matière.....	4 ^{gr} , 573
HO pour 100.....	64,5
HS » 	11,1
C ² Cl ⁴ » 	23,1

Dosage du chlorure de carbone :

Matière.....	0 ^{gr} , 122
Ag Cl.....	0 ^{gr} , 111
C ² Cl ⁴ pour 100	24,24

Dosage de l'hydrogène sulfuré :

1° Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
0 ^{gr} , 205.....	10,79
0,251.....	10,55
0,332.....	11,09
0,210.....	11,02

2° Par l'arsénite de soude :

Matière.....	1 ^{gr} , 120
AsS ³	0 ^{gr} , 305
HS pour 100	11,29
Matière	0 ^{gr} , 580
AsS ³	0 ^{gr} , 148
HS pour 100.....	10,58

La formule



exigerait

	Pour 100.
HO.....	65,1
HS.....	10,69
C ² Cl ⁴	24,21

2° DÉRIVÉS BROMÉS.

Hydrate sulfhydré de bromure de méthyle.

Les cristaux de ce composé présentent des formes cubiques ou octaédriques, et sont sans action sur la lumière polarisée. Je n'ai pu les obtenir parfaitement secs; dans trois dosages d'hydrogène sulfuré, j'ai obtenu 5,34; 7,07; 8,03 pour 100, les cristaux étant humides.

Hydrate sulfhydré de bromure de méthylène.

Le bromure de méthylène préparé par l'action du brome sur l'iodure de méthylène bouillait de 79° à 82°. Il a donné facilement des cristaux d'hydrate sulfhydré; mais la faible quantité de matière première dont je disposais ne m'a pas permis de faire l'analyse de ce composé.

Bromoforme.

Le bromoforme que j'ai employé bouillait de 150° à 152°. Il n'a pas donné d'hydrate sulfhydré, même en prolongeant l'action de l'hydrogène sulfuré pendant plusieurs heures.

3° DÉRIVÉS IODÉS.

Hydrate sulfhydré d'iodure de méthyle.

L'iodure de méthyle bouillait à 40°-42°, sous la pression de 0^m,750.

J'ai obtenu avec ce corps un hydrate sulfhydré dont j'ai pu faire l'analyse :

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
0 ^{gr} , 224,.....	10,98
0 ^{gr} , 180,.....	10,77

Dosage de l'iodure de méthyle. — J'ai pesé l'iode à l'état d'iodure d'argent.

Matière.....	0 ^{gr} , 146
AgI.....	0 ^{gr} , 055
C ² H ³ I pour 100.....	22,76

La formule



exigerait

	Pour 100.
HO.....	66,34
HS.....	10,89
C ² H ³ I.....	22,75

Iodure de méthylène.

Ce corps bouillait vers 180°; sa densité a été trouvée de 3,292 à +18°. Il n'a pas donné de combinaison cristallisée avec l'eau et l'hydrogène sulfuré.

J'ai également préparé les hydrates sulphydrés du bromochloroforme et de la chloropicrine.

Hydrate sulphydré de bromochloroforme.

Le bromochloroforme bouillait de 102° à 106°, sous la pression de 755^{mm}. Sa densité à 0° était de 2,054.

Cette combinaison, dont la forme cristalline et les propriétés générales sont les mêmes que celles des précédentes, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage de l'eau :

Matière.....	3 ^{gr} , 778
HO pour 100.....	60,87
HS »	12,06
C ² BrCl ³ »	27,20

On n'a pas tenu compte de la tension de vapeur du bromochloroforme.

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
0,032..... ^{gr}	10,00
0,067.....	10,16
0,076.....	9,98

La formule



exigerait

	Pour 100.
HO.....	60,83
HS.....	10,02
C ² BrCl ³	29,09

Hydrate sulfhydré de chloropicrine.

La combinaison se fait comme les précédentes :

Dosage de l'eau :

Matière.....	4 ^{gr} ,800
HO pour 100.....	68,75

Dosage de la chloropicrine :

Matière.....	0 ^{gr} ,386
AgCl.....	0 ^{gr} ,253
C ² (AzO ⁴)Cl ³ pour 100.	25,07

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
0 ^{gr} ,072.....	10,37
0 ^{gr} ,103.....	10,46

La formule



exigerait

	Pour 100.
HO.....	64,04
HS.....	10,52
$C^2(AzO^4)Cl^3$	25,44

II. — SÉRIE ÉTHYLIQUE.

1° DÉRIVÉS CHLORÉS.

J'ai étudié séparément les composés chlorés qui dérivent du chlorure d'éthyle et ceux qui appartiennent à la série du bichlorure d'éthylène.

A. — DÉRIVÉS CHLORÉS DU CHLORURE D'ÉTHYLE.

Hydrate sulphydré du chlorure d'éthyle.

Le chlorure d'éthyle bouillait de $+10^{\circ}$ à $+13^{\circ}$.

La combinaison qu'il forme est très instable.

J'ai obtenu :

Dosage de l'eau :

Matière.....	0 ^{gr} ,940
HO pour 100.....	78,72

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
0,016..... ^{gr}	11,22
0,065.....	10,61
0,021.....	12,38
0,170.....	12,21
0,130.....	12,64

La formule



exigerait

	Pour 100.
HO.....	75,75
HS.....	12,44
C ² H ⁵ Cl.....	11,80

Hydrate sulfhydré de chlorure d'éthyle monochloré.

Le chlorure d'éthyle monochloré, ainsi que les trois corps suivants, a été obtenu par l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle. Il bouillait de 62° à 68°.

J'ai préparé avec ce composé une combinaison sulfurée que je n'ai pu avoir parfaitement sèche. Deux dosages d'hydrogène sulfuré m'ont donné 10,65 et 10,80, au lieu de 11,7 qu'exigerait la formule



Hydrate sulfhydré de chlorure d'éthyle bichloré.

Le chlorure d'éthyle bichloré bouillait de 72° à 78°.

Il a donné un hydrate sulfhydré plus stable que les deux précédents et qui présente des formes octaédriques assez nettes.

Dosage du chlorure d'éthyle bichloré :

Matière.....	0 ^{gr} ,605
AgCl.....	0 ^{gr} ,438
C ² H ³ Cl ² , Cl pour 100..	22,43

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
^{gr} 0,179.....	11,40
0,060.....	11,00
0,182.....	11,48
0,090.....	10,33

La formule



exigerait

	Pour 100.
HO.....	67,26
HS.....	11,04
$\text{C}^4\text{H}^3\text{Cl}^2, \text{Cl}$	21,71

Hydrate sulfhydré de chlorure d'éthyle trichloré.

Le chlorure d'éthyle trichloré bouillait de 98° à 105°.

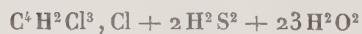
Dosage de l'eau :

Matière.....	1 ^{er} , 862
HO pour 100.....	64,51
$\text{C}^4\text{H}^3\text{Cl}^3, \text{Cl}$ pour 100..	26,31

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

	HS pour 100.
Matière.....	
0 ^{er} , 230.....	9,91
0 ^{er} , 184.....	10,54

La formule



exigerait

	Pour 100.
HO.....	63,69
HS.....	10,46
$\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^3, \text{Cl}$	25,85

Chlorure d'éthyle tétrachloré.

Ce corps bouillait de 144° à 150°. Il n'a pas donné d'hydrate sulfhydré.

B. — DÉRIVÉS CHLORÉS DU BICHLORURE D'ÉTHYLÈNE.

Hydrate sulfhydré de bichlorure d'éthylène.

Le bichlorure d'éthylène rectifié de 81° à 85° donne facilement un hydrate sulfhydré dont la forme cristalline est la même que celle des précédents.

Dosage de l'eau:

Matière	8 ^{gr} ,610
HO pour 100	72,01
HS » 	10,24
C ⁴ H ⁴ Cl ² » 	16,35

Dosage du bichlorure d'éthylène:

Matière	0 ^{gr} ,376
AgCl	0 ^{gr} ,187
C ⁴ H ⁴ Cl ² pour 100	17,15

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode:

Matière.	HS pour 100.
^{gr} 0,100	11,90
0,030	11,60
0,230	11,13
0,220	11,23
0,123	12,11
0,140	11,43

La formule



exigerait

	Pour 100.
HO	71,26
HS	11,70
C ⁴ H ⁴ Cl ²	17,04

Hydrate sulfhydré d'éthylène monochloré.

L'éthylène chloré obtenu à l'état gazeux par l'action de la potasse alcoolique sur la liqueur des Hollandais a donné avec l'eau et l'hydrogène sulfuré des cristaux très instables, que je n'ai pu étudier.

Bichlorure d'éthylène monochloré.

Ce corps, bouillant de 112° à 118°, n'a pas donné d'hydrate sulfhydré. C'est une différence avec son isomère, le chlorure d'éthyle bichloré.

Hydrate sulfhydré d'éthylène bichloré.

L'éthylène bichloré, bouillant vers 40°, fournit une combinaison analogue aux précédentes. La faible quantité de matière première dont je disposais ne m'a pas permis d'en faire l'étude.

Bichlorure d'éthylène bichloré.

Ce corps bouillait de 130° à 135°; il n'a pas donné d'hydrate sulfhydré; c'est une différence avec son isomère, le chlorure d'éthyle trichloré.

Hydrate sulfhydré d'éthylène trichloré.

L'éthylène trichloré a fourni une combinaison cristallisée présentant les caractères des composés précédents.

*Bichlorure d'éthylène trichloré.**Éthylène tétrachloré.*

Ces deux corps n'ont pas donné d'hydrate sulfhydré.

2^o DÉRIVÉS BROMÉS.

A. — DÉRIVÉS BROMÉS DU BROMURE D'ÉTHYLE.

Hydrate sulfhydré de bromure d'éthyle.

Le bromure d'éthyle bouillait à 38°, sous la pression de 755^{mm}.

Il a donné facilement des cristaux d'hydrate sulfhydré, qui sont sans action sur la lumière polarisée et présentent les mêmes caractères que les précédents.

Dosage de l'eau :

Matière.	H ₂ O pour 100.
gr	
1,080.....	70,00
6,685.....	68,80
5,640.....	72,00
2,610.....	71,00

Dosage du bromure d'éthyle :

Matière.....	0 ^{gr} ,525
AgBr.....	0 ^{gr} ,165
C ⁴ H ⁵ Br pour 100....	18,22

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	H ₂ S pour 100.
gr	
0,192.....	11,05
0,218.....	11,83
0,169.....	11,40
0,472.....	11,35

J'ai fait aussi deux dosages d'hydrogène sulfuré, en l'oxydant au moyen du brome et pesant à l'état de sulfate de baryte.

Matière.	Ba O, SO ³ .	HS pour 100.
0 ^{gr} , 175	0 ^{gr} , 137	11,42
0 ^{gr} , 300	0 ^{gr} , 243	11,81

La formule



exigerait

	Pour 100.
HO	70,05
HS	11,50
C ⁴ H ⁵ Br	18,45

Hydrate sulphydré de bromure d'éthyle monobromé.

Le bromure d'éthyle monobromé bouillait de 110° à 120°.

Dosage de l'eau :

Matière	2 ^{gr} , 070
HO pour 100	60,40
HS »	10,21
C ⁴ H ⁴ Br, Br »	26,10

On n'a pas tenu compte de la tension de vapeur du bromure d'éthyle bromé.

Dosage du bromure d'éthyle monobromé :

Matière	0 ^{gr} , 336
AgBr	0 ^{gr} , 189
C ⁴ H ⁴ Br, Br pour 100 . .	28,12

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
0 ^{gr} , 467	10,15
0 ^{gr} , 230	10,07

La formule



exigerait

	Pour 100.
HO	61,79
HS	10,15
C ⁶ H ⁴ Br, Br.....	28,06

Les autres dérivés bromés de la série du bromure d'éthyle sont identiques avec leurs isomères de l'autre série.

B. — DÉRIVÉS BROMÉS DU BROMURE D'ÉTHYLÈNE.

Bibromure d'éthylène.

Ce composé, rectifié de 127° à 131°, n'a pas donné d'hydrate sulfhydré; c'est une différence avec son isomère, le bromure d'éthyle monobromé.

Hydrate sulfhydré d'éthylène monobromé.

L'éthylène bromé bouillait de 18° à 20°.

La combinaison qu'il forme avec l'eau et l'hydrogène sulfuré cristallise, comme les précédentes, en octaèdres réguliers.

Dosage de l'eau :

Matière.....	8 ^{gr} ,057
HO pour 100.....	70,74

Dosage de l'éthylène bromé :

Matière.....	0 ^{gr} ,361
AgBr.....	0 ^{gr} ,113
C ⁶ H ³ Br pour 100.....	17,81

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode.

Matière.	HS pour 100.
^{gr} 0,210.....	11,00
0,172.....	11,27
0,277.....	11,36

La formule



exige

	Pour 100.
HO	70,29
HS	11,54
C ¹ H ³ Br	18,16

Bibromure d'éthylène monobromé ou bromure d'éthyle bibromé.

Ces deux composés, qui sont identiques, ont été préparés l'un en partant de l'éthylène monobromé, l'autre au moyen du bromure d'éthyle. Ils bouillaient, le premier à 182°-184°, l'autre de 188° à 190°. Ils ne forment point d'hydrate sulphydré.

Hydrate sulphydré d'éthylène bibromé.

L'éthylène bibromé bouillait de 88° à 92°.

Il a donné une combinaison cristalline analogue aux précédentes.

Bibromure d'éthylène bibromé ou bromure d'éthyle tribromé.

Ces deux produits, qui sont identiques, avaient été préparés par deux méthodes différentes; ils bouillaient de 195° à 200°.

Ils n'ont pas donné d'hydrate sulphydré.

Éthylène tribromé.

Ce corps, bouillant à 165°, n'a pas fourni de combinaison.

3° DÉRIVÉS IODÉS.

Hydrate sulfhydré d'iodure d'éthyle.

L'iodure d'éthyle bouillait de 71° à 72°, sous la pression de 753^{mm}.

Cet éther a donné un hydrate sulfhydré cristallisant en octaèdres réguliers.

Dosage de l'eau :

Matière.....	4 ^{sr} ,503
HO pour 100.....	66,62
HS „	10,77
C ⁴ H ⁵ I „	22,21
Matière.....	3 ^{sr} ,560
HO pour 100.....	66,28
C ⁴ H ⁵ I „	22,2

Dosage de l'iodure d'éthyle :

Matière.....	0 ^{sr} ,256
AgI	0 ^{sr} ,092
C ⁴ H ⁵ I pour 100.....	23,85

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
0 ^{gr} ,180.....	10,85
0,208.....	10,43
0,212.....	10,90
0,097.....	10,31

J'ai fait aussi deux dosages en oxydant par le brome et pesant à l'état de sulfate de baryte :

Matière.	HS pour 100.
0 ^{gr} ,118.....	11,25
0,178.....	11,06

La formule



exigerait

	Pour 100.
HO.....	64,89
HS.....	10,65
C ² H ⁵ I.....	24,45

Les dérivés iodés de l'iodure d'éthyle n'ont pas été isolés.

Quant aux dérivés iodés de l'éthylène, on connaît l'iodure d'éthylène, qui est solide, et l'éthylène iodé liquide.

Hydrate sulfhydré d'éthylène iodé.

L'éthylène iodé bouillait à 55° sous la pression de 750^{mm}; sa densité a été trouvée de 2,068 à 0°.

Il a donné un hydrate sulfhydré dans les mêmes conditions que les corps précédents, mais la faible quantité de matière première dont je disposais ne m'a pas permis de soumettre les cristaux à l'analyse.

III. — SÉRIE PROPYLIQUE.

J'ai étudié dans cette série les éthers simples de l'alcool propylique normal et de l'alcool isopropylique; j'y ai rattaché également les éthers simples de l'alcool allylique.

1° ALCOOL PROPYLIQUE NORMAL.

Hydrate sulfhydré de chlorure de propyle.

Le chlorure de propyle bouillait à 44°-47°, sous la pression de 753^{mm}; son hydrate sulfhydré est très peu stable, et je n'ai pu l'obtenir sec. Dans deux dosages par la liqueur d'iode, j'ai trouvé :

	Pour 100.
HS.....	10,00
HS.....	10,14

Dosage de l'eau :

Matière.....	1 ^{er} , 077
HO pour 100.....	74,28

Pour satisfaire à la formule



il faudrait

	Pour 100.
HO.....	73,86
HS.....	12,14
C ⁶ H ⁷ Cl.....	14,01

Hydrate sulfhydre de bromure de propyle.

Le bromure de propyle que j'ai employé bouillait à 70°-72°, sous la pression de 745^{mm}.

Dosage de l'eau :

Matière.....	2 ^{er} , 445
HO pour 100.....	69,53
HS pour 100.....	12,4
C ⁶ H ⁷ Br pour 100....	19,3

On n'a pas tenu compte de la tension de vapeur du bromure de propyle.

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode.

	HS
Matière.	pour 100.
gr	
0,141.....	11,06
0,062.....	11,28
0,168.....	11,48
0,123.....	11,60

La formule



exigerait

	Pour 100.
HO.....	68,43
HS.....	11,24
C ⁶ H ⁷ Br.....	20,33

Iodure de propyle. — Ce corps, bouillant à 100°-102°, sous la pression de 741^{mm}, n'a pas donné de combinaison cristallisée.

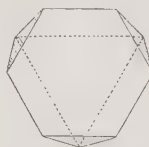
2° ALCOOL ISOPROPYLIQUE.

Hydrate sulfhydré de bromure d'isopropyle.

Le bromure d'isopropyle bouillait de 59° à 60°, sous la pression de 741^{mm}.

La combinaison sulfurée se fait facilement, mais je n'ai pu l'obtenir sèche; j'ai trouvé HS pour 100 = 8,20 dans un dosage par la liqueur d'iode, la matière étant visiblement humide. Néanmoins, j'ai pu observer que les cristaux avaient la même forme que tous les hydrates sulfhydrés; l'un d'eux a pu être reproduit par la photographie: c'est un octaèdre régulier à peine modifié.

Fig. 3.



Iodure d'isopropyle.

Cet éther bouillait de 88° à 89°, sous la pression de 755^{mm}. Il n'a pas donné d'hydrate sulfhydré.

3° ALCOOL ALLYLIQUE.

Le chlorure et le bromure d'allyle, bouillant à 44°-47° et 68°-71°, sous la pression de 738^{mm}, ont donné des com-

binaisons cristallines semblables aux précédentes; néanmoins, elles se forment plus difficilement.

L'iodure bouillant à 96°-100°, sous la pression de 740^{mm}, n'a pas fourni d'hydrate sulfhydré.

IV. — SÉRIE BUTYLIQUE.

J'ai étudié seulement les éthers simples de l'alcool isobutylique de fermentation.

Le chlorure et le bromure, bouillant à 65°-68° et 88°-91° sous la pression de 749^{mm}, fournissent des combinaisons cristallines qui se forment difficilement.

L'iodure, rectifié de 117° à 120°, sous la pression de 749^{mm}, n'a pas donné d'hydrate sulfhydré.

V. — SÉRIE AMYLIQUE.

Aucun des éthers simples de l'alcool amylique de fermentation n'a donné d'hydrate sulfhydré.

Il résulte de ce qui précède, que l'on peut obtenir des combinaisons cristallisées avec un grand nombre d'éthers simples de la série grasse, et de leurs dérivés chlorés, bromés et iodés, en unissant ces corps à l'eau et à l'hydrogène sulfuré.

J'ai étudié à ce point de vue les composés suivants :

	Point d'ébullition.
C^2H^3Cl	— 23°
$C^2H^3Cl^2$	+ 40
$C^2H^3Cl^3$	+ 61
C^2Cl^4	+ 78
C^2H^3Br	+ 5
$C^2H^3Br^2$	+ 80
C^2HBr^3	+ 150
C^2H^3I	+ 41
$C^2H^2I^2$	+ 180
C^2BrCl^3	+ 104
$C^2(AzO^4)Cl^3$	+ 110

	Point d'ébullition.
	^o
C^4H^5Cl	+ 10
C^4H^4Cl, Cl	+ 64
$C^4H^3Cl^2, Cl$	+ 75
$C^4H^2Cl^3, Cl$	+ 102
C^4HCl^4, Cl	+ 146
$C^4H^4Cl^2$	+ 83
C^4H^3Cl	+ 18
C^4H^2Cl, Cl^2	+ 115
$C^4H^2Cl^2$	+ 40
$C^4H^2Cl^2, Cl^2$	+ 135
C^4HCl^3	+ 75 env.
C^4HCl^3, Cl^2	+ 154
C^4Cl^4	+ 122
C^4H^5Br	+ 38
C^4H^4Br, Br	+ 115
$C^4H^4Br^2$	+ 130
C^4H^3Br	+ 20
C^4H^3Br, Br^2 ou $C^4H^3Br^2, Br$	+ 186
$C^4H^2Br^2$	+ 91
$C^4H^2Br^2, Br^2$ ou $C^4H^2Br^3, Br$	+ 200
C^4HBr^3	+ 130
C^4H^5I	+ 71
C^4H^3I	+ 56
C^6H^7Cl	+ 46
C^6H^7Br	+ 71
C^6H^7I	+ 101
C^6H^7Br (iso)	+ 60
C^6H^7I (iso)	+ 89
C^8H^5Cl	+ 46
C^8H^5Br	+ 70
C^8H^5I	+ 98
C^8H^9Cl (iso)	+ 67
C^8H^9Br (iso)	+ 90
C^8H^9I (iso)	+ 118
$C^{10}H^{11}Cl$	+ 101
$C^{10}H^{11}Br$	+ 117
$C^{10}H^{11}I$ (1)	+ 145

(1) Les composés dont les formules sont écrites en *italiques* sont ceux qui ne donnent pas d'hydrates sulphydrés

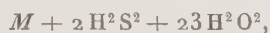
On remarque que tous les composés qui bouillent au-dessous de 110° environ, c'est-à-dire les plus volatils, donnent des hydrates sulfhydrés.

Cette propriété appartient même à quelques autres substances : ainsi le sulfure de carbone, le nitro-éthane, le nitrométhane donnent des cristaux analogues dans les mêmes circonstances.

D'autres composés volatils, qui sont cependant assez voisins des éthers que j'ai étudiés, tels que les carbures d'hydrogène, les alcools, les éthers sulfhydriques, ne fournissent pas d'hydrates sulfhydrés cristallisés.

Mais le caractère le plus saillant de ces combinaisons triples est l'identité complète de leur constitution et de leur cristallisation, et aussi la complication de leur formule.

Cette formule, que j'ai représentée précédemment par



M pouvant être remplacé par 4^{vol} de vapeur d'un éther volatil, devrait peut-être s'écrire

$$\begin{cases} H^2S^2 + 12H^2O^2, \\ H^2S^2 + 11H^2O^2 + M, \end{cases}$$

l'éther remplaçant un volume égal de vapeur d'eau dans un hydrate d'hydrogène sulfuré



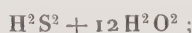
qui lui-même resterait accouplé à une autre molécule de ce même hydrate non modifié.

Il semble qu'on comprendrait mieux ainsi l'identité de forme cristalline des hydrates sulfhydrés, la similitude et la complication de leur composition chimique.

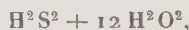
C'est dans le but de présenter cette explication hypothétique avec moins de réserve que j'avais entrepris et que

j'ai résumé dans un Chapitre préliminaire des expériences sur un hydrate d'hydrogène sulfuré.

Cet hydrate, d'après mes analyses, contiendrait un peu plus d'eau que n'en indique la formule



mais on a vu que, d'après les conditions mêmes de ces expériences, la substance analysée était toujours imprégnée d'un peu d'eau. Il n'est donc pas impossible que cet hydrate ait réellement pour formule



et qu'il soit vraiment le générateur des hydrates sulfhydrés.

La forme cristalline de cet hydrate, sa stabilité relativement grande, paraissent plaider en faveur de cette explication.

Quoi qu'il en soit, la parfaite homogénéité des cristaux d'hydrates sulfhydrés, la constance des résultats fournis par leur analyse, la faible valeur de leur tension de dissociation relativement à celle de l'hydrate simple, ne peuvent laisser aucun doute sur l'existence de ces combinaisons triples, qui constituent réellement une famille naturelle de composés définis.

CHAPITRE II.

DISSOCIATION DES HYDRATES SULFHYDRÉS.

En étudiant les propriétés générales des hydrates sulfhydrés, j'ai déjà insisté sur ce fait, que ces combinaisons se décomposent en vase ouvert, tandis qu'elles peuvent se conserver dans des tubes scellés, même à une température assez élevée.

Ces expériences prouvent qu'il n'y a pas de température déterminée où ces corps se forment et se décomposent, et

que leur stabilité dépend uniquement de la pression produite par les gaz dégagés : si cette pression est égale à la tension des vapeurs émises à cette température, l'hydrate sulphydré persiste ; si elle est inférieure, il se décompose jusqu'à ce qu'il y ait égalité, et que l'équilibre s'établisse.

La nécessité de refroidir les flacons où se produit le composé et d'entretenir un courant rapide d'hydrogène sulfuré s'explique de la même manière, parce que la tension des vapeurs émises diminue avec la température, et que dans ces conditions la différence entre cette tension et celle de l'hydrogène sulfuré est aussi grande que possible.

On est naturellement porté à rapprocher ces faits des phénomènes de dissociation et à penser qu'ils doivent obéir aux mêmes lois.

C'est ce que je me suis proposé d'établir dans la première partie de ce Chapitre, en recherchant si la tension des gaz dégagés est constante à une même température, et si elle croît régulièrement avec la température. En outre, je me suis assuré par des expériences directes que la composition des vapeurs est constante à une même température.

J'étudierai donc successivement :

- 1° Mesure des tensions de dissociation des hydrates sulphydrés ;
- 2° Composition des vapeurs émises à chaque température.

I. — MESURE DES TENSIONS DE DISSOCIATION DES HYDRATES SULFHYDRÉS.

Je me suis occupé des hydrates sulphydrés formés par les composés suivants :

Série méthylque.	Série éthylique.
$C^2 Cl^4$	$C^4 H^5 Cl$
$C^2 H Cl^3$	$C^4 H^5 Br$
$C^2 H^2 Cl^2$	$C^4 H^5 I$
$C^2 H^3 I$	$C^4 H^4 Br, Br$
$C^2 Br Cl^3$	

Hydrate sulfhydré de tétrachlorure de carbone.

A propos de l'étude de la tension de dissociation de ce corps, je décrirai, pour ne plus y revenir, l'appareil qui m'a servi dans ce genre de recherches.

Il se compose d'un ballon en verre mince d'environ 200^{cc} à 300^{cc} de capacité, dont le col, long de 0^m,3 et large de 0^m,015, a été soudé par sa partie inférieure à un manomètre à air libre dont chaque branche a environ 0^m,70 de longueur.

Cet appareil est tout à fait analogue à celui dont s'est servi M. Isambert dans ses recherches sur la dissociation de l'hydrate de chlore (¹); il fonctionne de la même manière.

Le manomètre étant complètement rempli de mercure, on introduit dans le réservoir de l'eau et du chlorure de carbone, et on fait passer de l'hydrogène sulfuré à travers les deux liquides refroidis dans de la glace.

Dès que les cristaux sont assez abondants, on remplit la partie supérieure de l'appareil d'hydrogène sulfuré pur, et on ferme le col à la lampe.

On a soin de conduire l'opération de manière qu'il reste toujours un excès d'eau et de chlorure de carbone liquide; de telle sorte que l'appareil se trouve dans les mêmes conditions que si l'on avait introduit l'hydrate sulfhydré parfaitement sec dans une chambre baromé-

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 481.

trique, en présence d'un excès d'eau et de chlorure de carbone.

Aussi faut-il, dès que le col est fermé, faire écouler au moyen d'un siphon une certaine quantité de mercure, pour éviter qu'il remonte à l'intérieur du réservoir.

L'appareil est ensuite mis en observation dans une pièce assez vaste, où la température varie très lentement. Un viseur et une règle divisée permettent de faire les mesures avec une précision suffisante.

On a soin d'agiter l'appareil à plusieurs reprises, avant chaque détermination, pour détruire les croûtes cristallines qui se forment à la surface des liquides.

J'ai construit pour le chlorure de carbone deux appareils analogues, contenant des proportions bien différentes des trois composants; les résultats qu'ils ont fournis ont toujours été concordants, ce qui prouve que la tension observée dépend uniquement de la température.

Voici les résultats de quelques mesures :

Températures.	Tensions en millimètres de mercure.	
	Appareil n° 1.	Appareil n° 2.
+ 4,6.....	179	180
6.....	193	193
7.....	»	216
7,5.....	222	»
7,6.....	226	»
8,5.....	242	»
8,6.....	273	»
8,9.....	283	»
10,3.....	296	»
11,5.....	342	»
12,4.....	369	373
14.....	453,6	448,2
14,1.....	453,6	447,2

Températures. °	Tensions en millimètres de mercure.	
	Appareil n° 1.	Appareil n° 2.
14,2.....	458,6	453,2
15.....	524,1	523,7
15,6.....	556,6	550,2
15,8.....	567,6	562,2
16,3.....	615,6	611,2
16,6.....	629,6	629,2
16,7.....	644,6	639,2
16,9.....	651,6	652,2
17.....	652,6	656,2
17,7.....	722,6	726,2
18,3.....	793,6	797,2
19,1.....	898,6	888,2
19,5.....	956,6	939,2
19,8.....	965,6	953,2
20,1.....	1010,6	990,2

On peut, à l'aide de ces observations, tracer par points la courbe des tensions de dissociation de ce corps.

De plus, en choisissant des mesures faites à des intervalles égaux de température, on voit que la courbe peut être représentée par la formule

$$\log \frac{f}{760} = \varphi = a + b\alpha^t + c\beta^t,$$

qui convient généralement aux phénomènes de ce genre. Les coefficients prennent alors les valeurs suivantes :

$$a = -1,73396,$$

$$b = +1,44100,$$

$$c = +0,00068,$$

$$\alpha = +1,04950,$$

$$\beta = -0,97352.$$

On remarque en outre que, pour $\varphi = 0$, on a

$$t = + 17^{\circ}, 98.$$

A cette température, la tension de dissociation devient égale à la pression atmosphérique.

Vers $+ 20^{\circ}$ la tension atteint 1000^{mm} environ, la courbe se relevant très rapidement; au contraire, à $+ 4^{\circ}, 6$, elle devient inférieure à 200^{mm} , ce qui explique que vers 0° l'hydrate sulfhydré puisse être analysé avec une exactitude suffisante, et présente l'apparence d'une masse sèche.

Hydrate sulfhydré de chloroforme.

Appareil n° 1.		Appareil n° 2.	
Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
$+ 10,6 \dots\dots$	376	$+ 8,5 \dots\dots$	320
$11 \dots\dots$	401	$12 \dots\dots$	444
$11,3 \dots\dots$	425	$12,2 \dots\dots$	469
$13,2 \dots\dots$	530,3	$12,6 \dots\dots$	494
$13,4 \dots\dots$	545,8	$13,1 \dots\dots$	521
$13,9 \dots\dots$	569,3	$14 \dots\dots$	583,7
$14,95 \dots\dots$	659,7	$15,6 \dots\dots$	690,5
$15,1 \dots\dots$	666,2	$15,7 \dots\dots$	705,5
$15,6 \dots\dots$	690,5	$16 \dots\dots$	722
$15,9 \dots\dots$	711,5	$16 \dots\dots$	720,5
$16 \dots\dots$	718	$16,5 \dots\dots$	804
$16,4 \dots\dots$	804	$16,8 \dots\dots$	836
$16,9 \dots\dots$	845,3	$17,6 \dots\dots$	955,5

La courbe, à peu près parallèle à la précédente, pourrait se représenter par une formule analogue.

Hydrate sulfhydré de chlorure de méthylène.

Ce composé a été étudié de la même manière que les précédents, mais je n'ai construit qu'un appareil.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 5,4 ⁰	291	+ 12,8 ⁰	723
6	314	12,9	728
8	445,2	13	747,2
8,6	500	13,1	783
9	515	13,8	849
10	555	14	860
10,6	579	14,1	859
11	613,3	14,7	879
11,3	645	15,7	1016,5
11,4	659	16	1039,1
12,1	707		

Hydrate sulphydré d'iodure de méthyle.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 4,6 ⁰	249	+ 12,1 ⁰	574
5,4	278	12,8	598
6	293	13	629
8	393,2	13,1	662
8,6	455	13,8	724
9	451,2	14	730,4
10	493,3	14,1	749
10,6	507,5	15,7	843,5
11	534,2	15,9	856
11,4	544	16	863,3
12	564,3		

Hydrate sulphydré de bromochloroforme.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 4,6 ⁰	330	+ 12,1 ⁰	833
5,4	407	12,5	897
6	417	12,6	897
8	530,5	13,1	925
9	604,6	13,8	969
10	676,8	14	973,2
11,4	797	14,1	980

Hydrate sulfhydré de bromure d'éthyle.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 4,6 ⁰	296	+ 12,1 ⁰	715
5,4	314	12,8	735
6	350	12,9	740
8	445	13	750,5
8,6	501	13,1	768
9	515,2	13,8	867
10	567,7	14	867,4
10,6	597	14,1	877
11	626,2	14,7	898
11,4	650	15,7	994,5
12	676	16	1034,2

Hydrate sulfhydré d'iodure d'éthyle.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 4,6 ⁰	596	+ 10 ⁰	1035,5
5,4	649	11	1077,2
6	673	12,6	1152
8	895,3	13	1169
9	955,4		

Hydrate sulfhydré de bromure d'éthyle bromé.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 4,6 ⁰	852	+ 8,5 ⁰	1129
8	1015	9	1160

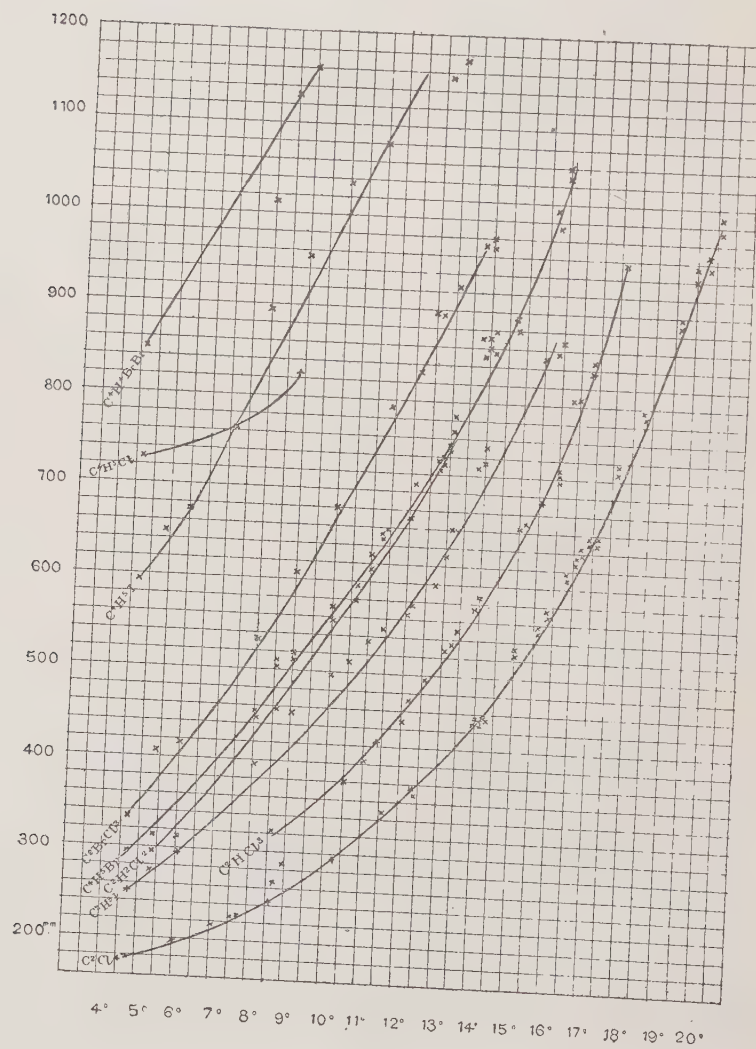
Hydrate sulfhydré de chlorure d'éthyle.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 4,6 ⁰	726	+ 8,8 ⁰	824
7,2	760		

On voit que, pour tous ces corps, la tension des gaz dé-

Fig. 4.

COURBE DES TENSIONS DE DISSOCIATION DES HYDRATES SULFHYDRÉS



gagés croît avec la température, et qu'elle varie beaucoup d'un composé à l'autre.

Toutefois, les résultats bruts de ces expériences ne nous indiquent rien sur la nature des gaz émis à chaque température par les cristaux dissociés.

Il était important de faire l'analyse de ces vapeurs, pour s'assurer que, lorsque la température conserve la même valeur, non seulement la tension ne change pas, mais que la composition des gaz dégagés reste constante.

Cette étude forme l'objet de la seconde Partie de ce Chapitre.

II. — COMPOSITION DES VAPEURS ÉMISES A CHAQUE TEMPÉRATURE.

Les hydrates sulfhydrés n'existant pas à l'état de vapeur, il ne peut y avoir dans le mélange gazeux que trois corps :

De l'eau;
De l'hydrogène sulfuré;
Du chloroforme.

La vapeur d'eau ne peut avoir dans le mélange qu'une tension très faible, égale au plus à sa tension maximum; on pourra donc, dans les calculs, en tenir compte avec une approximation suffisante, en retranchant de la tension observée la tension maximum de l'eau à la même température.

J'ai cherché à établir, par des mesures directes, qu'il existait à chaque température un rapport constant entre l'hydrogène sulfuré et la vapeur de chloroforme ou du corps équivalent, et à déterminer la valeur de ce rapport.

Dans ce but, et d'après les conseils de M. Troost, j'ai modifié l'appareil précédent de la manière suivante.

On soude, entre le ballon et le manomètre, un réservoir en verre de 60 à 100^{cc} terminé par deux robinets en verre.

Le manomètre et le réservoir étant remplis de mercure jusque au-dessus du robinet supérieur, on produit l'hydrate dans le ballon, et l'on ferme à la lampe.

Après avoir fait écouler du mercure, de manière que le réservoir soit plein de gaz, l'appareil est mis en observation.

Au bout de un ou deux jours, on note exactement la température et la tension ⁽¹⁾, on ferme les deux robinets, on détache le réservoir, et l'on analyse les gaz. L'hydrogène sulfuré a été dosé par l'iode, et le chloroforme pesé à l'état de chlorure d'argent.

Dans une première série d'expériences, où j'opérais avec le chloroforme, j'ai obtenu :

Première expérience.

$$t = + 6^{\circ} \quad (\text{dosage de HS}).$$

Le rapport entre le nombre d'équivalents d'hydrogène sulfuré et le nombre d'équivalents de chloroforme est égal à 12,40. Je désignerai, pour abréger, ce rapport par

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{HCl}^3}.$$

Deuxième expérience.

$$t = + 7^{\circ},7 \quad (\text{dosage de HS}).$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{HCl}^3} = 8,75.$$

Troisième expérience.

$$t = + 9^{\circ},9 \quad (\text{dosage de HS}).$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{HCl}^3} = 8,05.$$

(¹) Cette tension a toujours été trouvée la même que celle qu'on déduirait de la courbe pour la température de l'expérience, à quelques millimètres près.

Quatrième expérience.

$$t = + 11^{\circ}, 0 \quad (\text{dosage de HS}).$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{HCl}^3} = 7,9.$$

Cinquième expérience.

$$t = + 11^{\circ}, 5 \quad (\text{dosage de HS}).$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{HCl}^3} = 5,85.$$

Sixième expérience.

$$t = + 13^{\circ} \quad (\text{dosage de C}^2\text{HCl}^3).$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{HCl}^3} = 6,86.$$

Septième expérience.

$$t = + 13^{\circ}, 1 \quad (\text{dosage de HS}).$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{HCl}^3} = 6,56.$$

Huitième expérience.

$$t = + 16^{\circ}, 5 \quad (\text{dosage de HS}).$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{HCl}^3} = 9,3.$$

Neuvième expérience.

$$t = + 17^{\circ} \quad (\text{dosage de C}^2\text{HCl}^3).$$

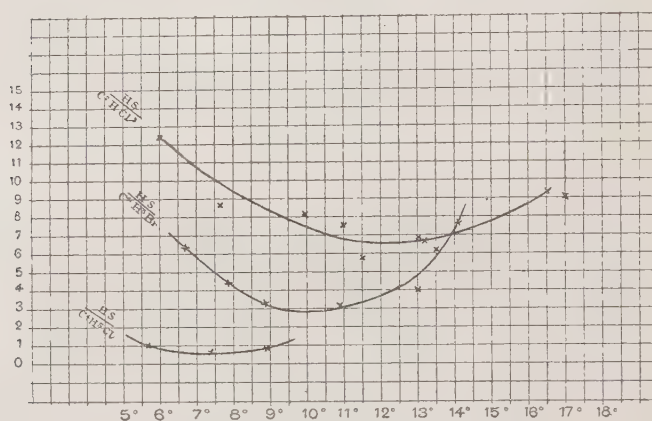
$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{HCl}^3} = 9.$$

Les deux dosages de chloroforme que j'ai faits à $+ 13^{\circ}, 1$ et à $+ 17^{\circ}$ prouvent que la vapeur de ce corps remplit seule avec l'hydrogène sulfuré toute la capacité du réservoir, et que la vapeur d'eau ne joue dans le phénomène

qu'un rôle secondaire; en effet, le rapport $\frac{HS}{C^2HCl^3}$ déduit de ces deux expériences est 6,86 et 9, tandis que deux dosages d'hydrogène sulfuré donnent à des températures très voisines, $+13^\circ$ et $+16^\circ,5$, les valeurs presque identiques 6,56 et 9,3.

En outre, l'examen des résultats obtenus et de la courbe (fig. 5) qui les résume donne lieu à plusieurs observations.

Fig. 5.



On remarque d'abord que le rapport $\frac{HS}{C^2HCl^3}$ est toujours supérieur à 4. Or, la formule de l'hydrate sulfhydré étant $C^2HCl^3 + 2H^2S^3 + 23H^2O^9$, ce rapport est égal à 4 dans le composé sec. Il en résulte que, si l'on pouvait introduire l'hydrate sulfhydré dans une chambre barométrique, sans excès d'eau et de chloroforme, aussitôt qu'une faible portion se serait dissociée, il resterait une petite quantité de chloroforme et beaucoup d'eau liquides, et le reste de l'hydrate se trouverait dans les mêmes conditions que dans les expériences précédentes.

Cette remarque est importante, parce qu'il est impossible

d'opérer dans le vide sur un hydrate sulfhydré parfaitement sec, et qu'on ne pouvait prévoir *a priori* que la marche du phénomène serait la même en présence d'un excès d'eau et d'un excès de chloroforme. On verra plus loin que, pour les hydrates sulfhydrés très instables, les résultats peuvent être tout à fait différents.

Mais une autre conséquence se dégage de ces expériences :

A la température de $+6^{\circ}$, on trouve que le mélange gazeux ne contient pas la moitié du volume de vapeur de chloroforme qu'il pourrait contenir, si l'hydrogène sulfuré en était saturé.

A $+13^{\circ},1$, l'hydrogène sulfuré est saturé de cette vapeur; il en est de même à $+16^{\circ},5$.

Donc, à mesure que la température s'élève, la tension du chloroforme augmente dans le mélange; à $+13^{\circ}$ environ, elle devient égale à sa tension maximum, et, à partir de cette température, elle conserve cette valeur maximum.

Il est remarquable que cette température de $+13^{\circ}$ soit précisément celle où le rapport $\frac{HS}{C^2HCl^3}$ passe par un minimum; cette coïncidence se produit parce que la tension de vapeur du chloroforme croît moins vite que la tension de dissociation de son hydrate sulfhydré, de sorte que, à partir de cette température, $+13^{\circ}$, où la tension maximum est atteinte, l'hydrogène sulfuré augmente proportionnellement plus dans le mélange que la vapeur de chloroforme.

Outre ces conséquences théoriques, on peut encore tirer de ces faits quelques conclusions pratiques :

1° Dans les analyses que j'ai faites des divers hydrates sulfhydrés, en les laissant se décomposer dans un tube gradué, on peut avoir un dosage approximatif de l'hydrogène sulfuré en recueillant le gaz qui se dégage et en le supposant saturé des vapeurs du liquide volatil; il faut seulement que la température soit assez élevée (supérieure à $+13^{\circ}$ pour le chloroforme).

2° Dans ces mêmes analyses, on ne peut doser exactement le corps éthéré, qui est entraîné en quantité notable avec l'hydrogène sulfuré.

3° Dans ces mêmes analyses, on peut mesurer le volume de l'eau avec assez de précision, ce liquide ne se volatilissant que dans la proportion de $\frac{4}{250}$ environ.

En répétant les mêmes expériences avec le bromure d'éthyle, j'ai obtenu des résultats analogues; toutefois je n'ai fait que des dosages d'hydrogène sulfuré :

Première expérience.

$$t = + 6^{\circ}, 7.$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}} = 6,5.$$

Deuxième expérience.

$$t = + 7^{\circ}, 9.$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}} = 4,4.$$

Troisième expérience.

$$t = + 8^{\circ}, 8.$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}} = 3,3.$$

Quatrième expérience.

$$t = + 10^{\circ}, 8$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}} = 3,05.$$

Cinquième expérience.

$$t = + 13^{\circ}.$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}} = 4,06.$$

Sixième expérience.

$$t = + 13^{\circ}, 4.$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^4\text{H}^5\text{Br}} = 6, 2.$$

Septième expérience.

$$t = + 14^{\circ}, 1.$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^4\text{H}^5\text{Br}} = 7, 6.$$

La courbe qui résume ces résultats a une forme analogue à la précédente, et donne lieu aux mêmes remarques. Cependant, on voit que le minimum par lequel passe le rapport $\frac{\text{HS}}{\text{C}^4\text{H}^5\text{Br}}$ est égal à 3 et correspond à la température de $+ 10^{\circ}$. Il en résulte qu'à partir de la température $+ 8^{\circ}, 5$ environ, où ce rapport devient plus petit que 4, jusqu'à $+ 12^{\circ}, 5$, où il est de nouveau plus grand que 4, le mélange gazeux contient plus de bromure d'éthyle qu'il n'y en a dans les cristaux eux-mêmes. Dans cet intervalle de température, les tensions de dissociation n'ont donc pas la même valeur suivant qu'on opère avec une matière sèche se décomposant dans le vide, ou avec une substance qui se détruit en présence d'un excès d'eau et d'un excès de bromure d'éthyle.

Les quelques expériences que j'ai faites avec l'hydrate sulfhydré de chlorure d'éthyle ont donné :

Première expérience.

$$t = + 5^{\circ}, 6.$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^4\text{H}^5\text{Cl}} = 1.$$

Deuxième expérience.

$$t = + 7^{\circ}, 3.$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^4\text{H}^5\text{Cl}} = \frac{1}{2}.$$

Troisième expérience.

$$t = + 8^{\circ}, 8.$$

$$\frac{\text{HS}}{\text{C}^4\text{H}^5\text{Cl}} = \frac{1}{1,2}.$$

Ici encore on remarque un minimum égal à $\frac{1}{2}$ à $+ 7^{\circ}, 3$; on voit en outre que le rapport $\frac{\text{HS}}{\text{C}^4\text{H}^5\text{Cl}}$ est bien inférieur à 4, ce qui permet de faire la même remarque que précédemment.

En résumé, il est établi que la tension des gaz dégagés varie régulièrement avec la température, et ne dépend que d'elle; que cette tension est due à un mélange d'hydrogène sulfuré et de vapeur du corps éthéré; que ce mélange a une composition constante pour chaque température. Enfin, bien que l'expérience directe soit irréalisable, on peut prévoir ce qui se passerait si, au lieu d'introduire dans les appareils un composé en partie décomposé en présence d'un excès des deux liquides, on examinait la dissociation de ce corps dans le vide; les tensions auraient les mêmes valeurs pour l'hydrate sulfuré de chloroforme, mais, pour d'autres hydrates plus instables, elles pourraient en avoir d'autres pendant un certain intervalle de températures.

CHAPITRE III.

CHALEUR DE FORMATION DES HYDRATES SULFHYDRÉS.

On a vu précédemment que, lorsqu'on produit les hydrates sulfhydrés, il se dégage une notable quantité de cha-

leur. J'ai cherché à la mesurer par les procédés ordinaires de la Thermochimie.

La plupart de ces déterminations ont porté sur l'hydrate sulfhydre de chloroforme. Elles ont été faites par trois procédés différents.

PREMIÈRE SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

On verse un volume connu de chloroforme dans un vase renfermant de l'eau, les deux liquides étant saturés d'hydrogène sulfuré. En agitant, la température s'élève à mesure que la combinaison s'effectue.

Je décrirai brièvement :

- A, les instruments que j'ai employés ;
- B, le procédé opératoire ;
- C, le calcul de la chaleur dégagée ;
- D, les résultats obtenus.

A. — INSTRUMENTS.

Je me suis servi d'un calorimètre de M. Berthelot, en remplaçant l'enceinte argentée par un vase en verre mince, recouvert d'une feuille d'étain, le ballon calorimétrique contenant de 0^{lit},5 à 1^{lit}.

Ce ballon porte un thermomètre dont la tige est fixée à son col par un bouchon en liège très léger. Un autre thermomètre indique la température de l'air entre le ballon et l'enceinte feutrée ; enfin un troisième thermomètre donne la température du chloroforme contenu dans une enceinte spéciale. Ces trois thermomètres, construits par M. Baudin, marquent le $\frac{1}{50}$ de degré, de — 1° à + 6° ; ils ont été soigneusement vérifiés.

La température de l'air extérieur doit être voisine de 0°.

B. — MODE OPÉRATOIRE.

On verse un volume déterminé (250^{cc} ou 500^{cc}) d'une

dissolution aqueuse d'hydrogène sulfuré dans la fiole calorimétrique que l'on place dans l'enceinte. Après une heure environ, lorsque les trois thermomètres indiquent des températures peu différentes, on prend, avec une pipette, quelques décigrammes de chloroforme, qu'on introduit dans l'eau; on bouche aussitôt, et l'on agite le ballon en le saisissant par le col avec une pince en bois. Lorsque la température, qui, au début, s'élève rapidement, reste stationnaire, on note la température finale.

C. — CALCULS.

Soient

V le volume de l'eau sulfurée employée: sa valeur en eau est V;

ν le volume du chloroforme: sa valeur en eau est

$$\nu. 1,525.0,234;$$

M la masse en eau du ballon;

m la masse en eau de la portion du thermomètre immergée.

Soient

t la température initiale de l'eau;

t' celle du chloroforme;

T' la température finale.

La température moyenne initiale sera

$$\frac{V.t + \nu. 1,525.0,234.t'}{V + \nu. 1,525.0,234} = T;$$

la quantité de chaleur dégagée sera

$$C = (V + \nu. 1,525.0,234 + M + m)(T' - T)$$

en petites calories, et

$$\frac{C}{1000}$$

en grandes calories.

Ce nombre correspondant à la combinaison d'un poids de chloroforme égal à

$$\nu. 1,525,$$

la chaleur dégagée par la formation de 1^{éq} en grammes de la substance sera

$$\frac{\frac{C}{1000} \cdot 119,5}{\nu. 1,525}$$

D. — RÉSULTATS.

Première expérience.

$$\begin{aligned} V &= 500^{\text{cc}}, & \nu &= 0^{\text{cc}},44, \\ T &= +2^{\circ},59, & T' &= +3^{\circ},00, \\ M &= 13,768, & m &= 1,544; \end{aligned}$$

on trouve

$$+ 37^{\text{Cal}},92$$

pour 1^{éq} en grammes.

Deuxième expérience.

$$\begin{aligned} V &= 500^{\text{cc}}, & \nu &= 0^{\text{cc}},44, \\ T &= +3^{\circ},09, & T' &= +3^{\circ},51, \\ M &= 15,735, & m &= 1,544. \end{aligned}$$

Le calcul donne

$$+ 38^{\text{Cal}},99$$

pour 1^{éq} en grammes.

La moyenne donnerait + 38,5 environ.

Si l'on veut exprimer la chaleur de formation de cet hydrate sulfhydré en partant de l'hydrogène sulfuré gazeux, de l'eau et du chloroforme liquides, il suffira d'ajouter à 38,5 la quantité de chaleur dégagée par $2\text{H}^2\text{S}^2$ en se dissolvant dans l'eau, soit $9^{\text{Cal}},5$. On trouve alors

$$+ 48^{\text{Cal}}$$

pour 1^{éq}.

DEUXIÈME SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Dans deux autres déterminations, je me suis servi du chloroforme comme liquide calorimétrique.

On versait un peu d'eau dans le vase calorimétrique contenant le chloroforme saturé d'hydrogène sulfuré.

V étant le volume du chloroforme, ν le volume de l'eau employée, on a

$$C = (V \cdot 1,525.0,234 + \nu + M + m)(T' - T)$$

et, pour 1^{eq} en grammes, en grandes calories,

$$\frac{\frac{C}{1000} \cdot 414}{\nu}$$

Première expérience.

$$V = 500^{\text{cc}}, \quad \nu = 0^{\text{cc}}, 942,$$

$$T = + 2^{\circ}, 047, \quad T' = + 2^{\circ}, 48,$$

$$M = 15,735, \quad m = 1,544.$$

On trouve

$$+ 37^{\text{Cal}}, 42$$

pour 1^{eq} en grammes.

Deuxième expérience.

$$V = 250^{\text{cc}}, \quad \nu = 1,942,$$

$$T = + 1^{\circ}, 95, \quad T' = + 3^{\circ}, 60,$$

$$M = 11,2738, \quad m = 1,544.$$

Le calcul donne

$$+ 36^{\text{Cal}}, 57.$$

TROISIÈME SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Enfin j'ai cherché à déterminer la quantité de chaleur absorbée par la décomposition de l'hydrate sulfhydré.

Dans ce but, j'ai décomposé une petite quantité de ce corps par un excès d'une dissolution étendue de potasse ⁽¹⁾ contenue dans le vase calorimétrique.

Pour évaluer la quantité de matière introduite, on ajoute à la liqueur de l'arsénite de soude, et l'on pèse le sulfure d'arsenic, ou bien on cherche l'excès d'arsénite de soude employé au moyen d'une liqueur iodée.

On connaît d'ailleurs la chaleur de formation du sulfure de potassium, la chaleur spécifique et la densité de la dissolution de potasse, et la différence de température observée; ce sont les seuls éléments nécessaires pour le calcul.

J'ai trouvé par ce procédé :

Première expérience.

Matière..... 0^{gr},352

$$T' - T = -0,114.$$

Le calcul donne

$$-38^{\text{Cal}},46$$

pour la décomposition de 1^{eq}.

Deuxième expérience.

Matière..... 0^{gr},380

$$T' - T = -0,205,$$

soit

$$-36^{\text{Cal}},35,$$

pour 1^{eq} en grammes.

En prenant la moyenne des résultats précédents, on peut dire que la chaleur de formation de ce composé est d'envi-

(¹) La concentration de cette dissolution de potasse doit être calculée de façon qu'elle n'agisse pas sur le chloroforme isolé, pendant le temps que dure l'expérience.

ron $+ 37^{\text{cal}},5$ pour 1^{eq} en grammes et à une température voisine de 0° , en partant de l'eau et du chloroforme liquides et de l'hydrogène sulfuré dissous. Si l'on part des deux premiers corps liquides et de l'hydrogène sulfuré gazeux, on trouve $+ 47^{\text{cal}}$.

Ce nombre peut paraître considérable pour des composés aussi instables, qui sont certainement unis par des affinités très faibles. Mais on remarque tout d'abord que l'équivalent représente $601^{\text{gr}},5$ pour l'hydrate sulfhydré de chloroforme. En outre, il contient 414^{gr} d'eau qui, pour se solidifier, dégageraient environ 32^{cal} ; $119^{\text{gr}},5$ de chloroforme et 68^{gr} d'hydrogène sulfuré qui dégageraient aussi une petite quantité de chaleur pour prendre séparément l'état solide; de telle sorte que le nombre 38^{cal} doit surpasser très peu la somme de ces trois effets, et l'on peut dire que le dégagement de chaleur observé est dû surtout au changement d'état physique qui accompagne la combinaison.

Les résultats précédents ne sont pas aussi concordants que la plupart des nombres obtenus dans les recherches thermiques ordinaires, mais on ne doit pas oublier que le composé est toujours en partie décomposé même à 0° , ce qui entraîne des erreurs inévitables; en outre, dans les deux dernières expériences, il y a une incertitude de quelques millièmes de degré dans le calcul de la température initiale, parce qu'on ne connaît pas exactement la température du composé, et qu'on ne peut évaluer sa chaleur spécifique.

Expérience faite avec le bromure d'éthyle.

J'ai fait une seule détermination avec cet éther. On a versé une petite quantité d'eau dans un volume connu de ce composé saturé d'hydrogène sulfuré et placé dans le calorimètre :

$$\begin{array}{ll} V = 250^{\text{cc}}, & v = 1^{\text{gr}},942, \\ T = + 0^{\circ},61, & T' = + 2^{\circ},48, \\ M = 10,505, & m = 1,544. \end{array}$$

Le calcul donne

$$+ 37^{\text{Cal}}, 08$$

pour 1^{er} en grammes, ou

$$+ 46,5$$

en partant de l'eau et du bromure d'éthyle liquides, et de l'hydrogène sulfuré gazeux.

Il résulterait de cette dernière expérience que la chaleur de formation de ces hydrates varie très peu de l'un à l'autre.

CHAPITRE IV.

HYDRATES SÉLÉNHYDRÉS.

La facilité avec laquelle les différents éthers se substituent dans la molécule complexe des hydrates sulfhydrés, sans en modifier les propriétés principales, devait faire supposer que les hydrogènes sélénie et telluré pourraient remplacer l'hydrogène sulfuré, et former des composés analogues.

Déjà en 1852, M. Loir ⁽¹⁾ annonçait que l'hydrogène sélénie donnait avec l'eau et le chloroforme des cristaux semblables à ceux que fournit l'hydrogène sulfuré dans les mêmes circonstances.

J'ai pu en effet préparer quelques hydrates sélénhydrés, et constater leurs principales propriétés.

L'appareil de préparation de ces corps est tout à fait semblable à celui que j'ai décrit pour les hydrates sulfhydrés, seulement les flacons sont plus petits.

Les composés suivants ont donné des hydrates sélénhydrés :

C^2Cl^4	$\text{C}^4\text{H}^5\text{I}$
C^2HCl^3	$\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^2$
$\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}$	$\text{C}^6\text{H}^7\text{Br}$ (iso)
$\text{C}^2\text{H}^3\text{I}$	$\text{C}^8\text{H}^9\text{Cl}$ (iso)
$\text{C}^4\text{H}^5\text{Cl}$	C^2S^4
$\text{C}^4\text{H}^5\text{Br}$	

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXIV, p. 549.

Avec la plupart d'entre eux, les cristaux se sont formés très rapidement ; toutefois, avec l'iodure d'éthyle et la liqueur des Hollandais, il a fallu agiter le contenu du flacon à plusieurs reprises et prolonger l'action du gaz sélénié.

Un certain nombre d'éthers, tels que les chlorure et bromure d'allyle, les chlorure et bromure d'isopropyle, qui fournissent des hydrates sulfhydres, n'ont pas donné d'hydrate sélénhydre ; peut-être eût-il fallu prolonger davantage l'action de l'hydrogène sélénié.

Enfin, les éthers dont le point d'ébullition dépasse 110° ou 115° , et qui ne fournissent pas d'hydrate sulfhydre, n'ont pas donné d'hydrate sélénhydre.

Les cristaux sont incolores au moment où ils se forment ; peu à peu, au contact de l'air, il se dépose du sélénium rouge.

Les difficultés de préparation de l'hydrogène sélénié, et aussi l'altération rapide des cristaux au contact de l'air, ne m'ont pas permis d'en préparer de grandes quantités. J'ai cependant fait un dosage d'eau dans l'hydrate sélénhydre de chlorure de carbone :

Matière.....	0 ^{gr} ,938
HO.....	0 ^{gr} ,550

soit, pour 100, 58,6.

La formule



exigerait

HO pour 100..... 56,7

Les cristaux de ce composé se subliment dans les fla-

Fig. 6.



cons producteurs en présentant quelquefois des formes oc-

taédriques assez nettes. J'ai pu les observer au microscope avec un grossissement d'environ 20 diamètres; ce sont, soit des octaèdres réguliers, soit des cubo-octaèdres.

Ces combinaisons présentent donc les plus grandes analogies avec les hydrates sulfhydrés.

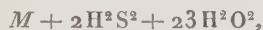
CONCLUSION.

Les résultats principaux de ce travail peuvent se résumer de la manière suivante :

J'ai fait connaître, dans un Chapitre préliminaire, quelques-unes des propriétés de l'hydrate d'hydrogène sulfuré signalé en 1840 par Woehler. Ce composé a une formule voisine de



Dans le Chapitre I, je décris le mode de formation et les propriétés principales d'un grand nombre d'hydrates sulfhydrés fournis par les éthers simples de la série grasse et leurs dérivés chlorés, bromés ou iodés. Ils cristallisent tous dans le système cubique, et répondent à la même formule générale



que l'on devrait peut-être écrire

$$\begin{cases} \text{H}^2\text{S}^2 + 12\text{H}^2\text{O}^2, \\ \text{H}^2\text{S}^2 + 11\text{H}^2\text{O}^2 + M, \end{cases}$$

pour mieux indiquer le rapport qui paraît exister entre ces composés et l'hydrate d'hydrogène sulfuré.

J'ai pu former ces hydrates sulfhydrés avec les substances suivantes :

Chlorure de méthyle,
Chlorure de méthylène,
Chloroforme,

Tétrachlorure de carbone,
Bromure de méthyle,
Bromure de méthylène,
Iodure de méthyle,
Bromochloroforme,
Chloropicrine,
Chlorure d'éthyle,
Chlorure d'éthyle monochloré,
Chlorure d'éthyle bichloré,
Chlorure d'éthyle trichloré,
Bichlorure d'éthylène,
Éthylène monochloré,
Éthylène bichloré,
Éthylène trichloré,
Bromure d'éthyle,
Bromure d'éthyle monobromé,
Éthylène monobromé,
Éthylène bibromé,
Iodure d'éthyle,
Éthylène monoiodé,
Chlorure de propyle,
Bromure de propyle,
Bromure d'isopropyle,
Chlorure d'allyle,
Bromure d'allyle,
Chlorure d'isobutyle,
Bromure d'isobutyle.

Dans le Chapitre II, j'ai étudié la dissociation de ces corps; les résultats de ces recherches prouvent que la tension de dissociation est constante pour une même température, ainsi que la composition des vapeurs émises, et que cette tension croît régulièrement avec la température.

La valeur considérable de ces tensions, pour un grand nombre d'entre eux, explique les difficultés que présentent leur étude et particulièrement leur analyse.

Dans le Chapitre III, j'ai indiqué la chaleur de for-

mation de ces hydrates. L'état de dissociation dans lequel ils se trouvent ne m'a pas permis de donner à ces déterminations toute la précision désirable; néanmoins, les nombres qui en résultent prouvent que la quantité de chaleur produite est assez considérable, mais qu'elle est due surtout au changement d'état de l'eau qui entre dans le composé. On voit en outre que la chaleur de formation de l'hydrate sulfhydré de bromure d'éthyle est à peu près la même que celle de la combinaison produite par le chloroforme.

Enfin, dans le Chapitre IV, j'indique la formation des hydrates sélénhydrés. Bien que je n'aie pu en préparer de grandes quantités, ils paraissent avoir une constitution tout à fait analogue à celle des hydrates sulfhydrés.

Vu et approuvé :

Paris, le 7 juin 1882.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MILNE EDWARDS.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 7 juin 1882.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Actions chimiques produites par l'électricité.

Vu et approuvé :

Paris, le 7 juin 1882.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 7 juin 1882.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

7961

Quai des Augustins, 55.
